

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-241928  
(P2000-241928A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 3 C 1/498		G 0 3 C 1/498	2 H 1 2 3
	5 0 2		5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願平11-41280

(22) 出願日 平成11年2月19日 (1999.2.19)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 井上 伸昭

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 石垣 邦雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00  
BA14 BB00 BB02 BB31 BC00  
BC01 CB00 CB03 EA07

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 現像時の温湿度条件、現像条件あるいは長期保存による写真性能の変化が小さい熱現像感光材料を提供する。

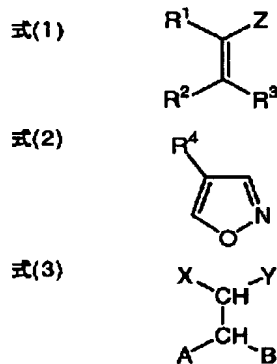
【解決手段】 膜面温度30℃以上70℃以下の温度であって、かつ支持体のガラス転移温度以下の温度で、画像形成層を設層した後に熱処理した熱現像感光材料とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも(a)非感光性有機銀塩、(b)感光性ハロゲン化銀、(c)還元剤および(d)造核剤を含有する画像形成層を有し、前記画像形成層のバインダーの50重量%以上がガラス転移温度-30℃以上40℃以下のポリマーのラテックスを用いて形成されており、前記画像形成層を前記支持体上に塗布し乾燥した後、膜面温度が30℃以上70℃以下となる温度であって、かつ前記支持体のガラス転移温度以下の温度で熱処理することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】 造核剤が、下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および下記式(3)で表される特定のアセタール化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1の熱現像感光材料。

## 【化1】



〔式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $Z$ は電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において、 $R^1$ と $Z$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、および $R^3$ と $Z$ は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)において、 $R^4$ は置換基を表す。式(3)において、 $X$ および $Y$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $A$ および $B$ はそれぞれ独立にアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリアルコキシ基、アリアルチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)において、 $X$ と $Y$ 、および $A$ と $B$ は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。〕

【請求項3】 造核剤がヒドラジン誘導体である請求項1の熱現像感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関するものであり、特に写真製版用に用いられる超硬調熱現像感光材料に関し、さらに詳しくは、フィルムの環境変動に対して、性能変動の少ない超硬調性を有する熱現像感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 支持体上に感光性層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が挙げられる。

【0003】 近年写真製版分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の感光性熱現像材料に関する技術が必要とされている。これら感光性熱現像材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0004】 熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、およびD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems) A」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年)に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、80℃以上) に加熱した場合に、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0005】 しかしながら、こうした熱現像感光材料は、写真特性が軟調であり、高いコントラストを必要とするグラフィックアーツ分野には受け入れられてなかった。

【0006】 この問題を克服するために造核剤を用いることによって超硬調な特性を発現する熱現像技術がUS5496695号、同5536622号、同5545515号、同5635339号に開示されているが、これらの感光材料の多くはトルエン、メチルエチルケトン (MEK)、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより感光性層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での人体への悪影響だけでなく溶剤の回収その他のためコスト上も不利である。

【0007】 一方、上記特許文献に開示されている超硬調な特性を有する熱現像感光材料は、最適な熱現像条件

下では良好な写真性能を示すが、長期保存、環境湿度の変化、現像時間および現像温度がわずかに変化することによって急速に最大濃度 ( $D_{max}$ ) や網点%が変化したり、 $D_{min}$ が上昇したりする問題が生じていた。

【0008】そこでこのような心配のない水溶媒の塗布液を用いて感光性層（以降「水系感光性層」ともいう。）を形成する方法が考えられている。例えば特開昭49-52626号、特開昭53-116144号などにはゼラチンをバインダーとする例が記載されている。また特開昭50-151138号にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0009】さらに特開昭60-61747号にはゼラチンとポリビニルアルコールを併用した例が記載されている。これ以外の例として特開昭58-28737号には水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする感光性層の例が記載されている。

【0010】確かにこのようなバインダーを用いると水溶媒の塗布液を用いて感光性層を形成することができて環境面、コスト面のメリットは大きい。

【0011】しかしながら、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性ポリアセタールなどのポリマーをバインダーとして用いると、有機銀塩との相溶性が悪く、塗布面質上実用に耐える塗布物が得られないばかりでなく、露光部の黒化濃度が低く未露光部の濃度が高い等商品価値の著しく損なわれたものしか得られなかった。

【0012】環境面、コスト面で優れた水系感光材料で、塗布面質が良く、超硬調な特性を発現する技術が、特願平10-10669号、特願平8-316985号、特願平9-171750号、特願平10-25003号、特願平10-34184号、特願平10-41301号、特願平10-41304号、特願平10-79994号、特願平10-112721号に記載されている。これらの技術により、塗布面質、写真性能は著しく向上したが、生産あるいは市場での品質という点で更に性能向上が望まれている。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の解決しようとする課題は、写真製版用として、超硬調な特性を有し、さらには長期保存時、あるいは現像時の環境湿度や現像処理条件の変動に対し、写真性能の変動が小さい熱現像感光材料を提供することである。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題は下記の本発明を特定する事項によって達成される。

(1) 支持体上に少なくとも (a) 非感光性有機銀塩、(b) 感光性ハロゲン化銀、(c) 還元剤および

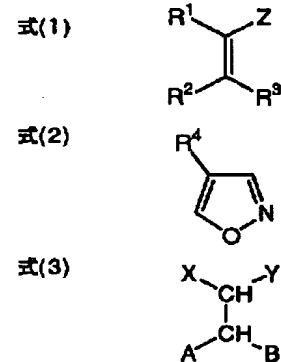
(d) 造核剤を含有する画像形成層を有し、前記画像形成層のバインダーの50重量%以上がガラス転移温度-30℃以上40℃以下のポリマーのラテックスを用いて形成されており、前記画像形成層を前記支持体上に塗布

し乾燥した後、膜面温度が30℃以上70℃以下となる温度であって、かつ前記支持体のガラス転移温度以下の温度で熱処理することを特徴とする熱現像感光材料。

(2) 造核剤が、下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および下記式(3)で表される特定のアセタール化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物である上記(1)の熱現像感光材料。

#### 【0015】

#### 【化2】



【0016】[式(1)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $Z$ は電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において、 $R^1$ と $Z$ 、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、および $R^3$ と $Z$ は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)において、 $R^4$ は置換基を表す。式(3)において、 $X$ および $Y$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $A$ および $B$ はそれぞれ独立にアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)において、 $X$ と $Y$ 、および $A$ と $B$ は、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

(3) 造核剤がヒドラジン誘導体である上記(1)の熱現像感光材料。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は、支持体上に、少なくとも

(a) 非感光性有機銀塩、(b) 感光性ハロゲン化銀、(c) 還元剤および(d) 造核剤を含有する画像形成層（感光性層）を有し、画像形成層のバインダーの50重量%以上がガラス転移温度-30℃以上40℃以下のポリマーのラテックスを用いて形成されたものである。このような画像形成層を支持体上に塗布し乾燥した後、好ましくは少なくとも画像形成層側の全層を塗布し乾燥した後、通常感光材料を作成した後、膜面温度が30℃以上70℃以下となる温度であって、かつ支持体のガラス転移温度以下の温度で熱処理することによって、感光材料の長期保存中あるいは熱現像処理時の微妙な温湿度変

動や長期保存、あるいは現像処理条件に対して写真性能の変化が少なく、高Dmax（最高濃度）で超硬調な画像が得られる。これに対して、上述のような熱処理を施さないと長期保存あるいは現像処理条件の変動に対して一定した性能が得られなくなる。

【0018】ここで、膜面温度とは感材表面、特に画像形成層側の面での測定温度である。また、支持体のガラス転移温度とは、下塗り層を除いた基材（ベース）のガラス転移温度である。なお、熱処理を支持体のガラス転移温度以下とするのは支持体の変形等の発生を防止するためである。

【0019】本発明に用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0～10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5～70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0020】本発明においては、上記に挙げられる有機酸銀ないしは有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率85モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、95モル%以上がさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては上記に挙げた物を好ましく用いることができる。

【0021】本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩（Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる）溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。本発明の有機酸アルカリ金属塩は、上記有機酸をアルカリ処理することによって得られる。本発明の有機酸銀は任意の好適な容器中で回分式でまたは連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にまたは急激に添加する方法、硝酸

銀水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を徐々にまたは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0022】硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機酸銀の粒子サイズの制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間関数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができる。また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0から50vol%が好ましく、0から25vol%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0023】添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性によりpHを調整することができる。pH調整のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調製する有機酸銀の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。

【0024】本発明に用いる有機酸銀は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。第3アルコールとしては好ましくは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0025】本発明に用いられる第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでも良いが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明の第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としてのH<sub>2</sub>Oに対して重量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。

【0026】本発明に用いることのできる有機銀塩の形

10

20

30

40

50

状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.20\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、長軸 $0.10\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0027】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0028】本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。

【0029】そして、このような工程を経た後に、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像感光材料を製作するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

【0030】上記において、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないのであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0031】本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』(梶

内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版(株)、p357～p403)、『化学工学の進歩第24集』(社団法人 化学工学学会東海支部 編、1990、楨書店、p184～p185)、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも有機銀塩を含む水分散物を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0032】本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、(a)分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる『剪断力』、(b)分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる『キャビテーション力』、等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で、高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には $100\sim600\text{kg/cm}^2$ 、流速は数 $\text{m}\sim30\text{m}$ /秒の範囲であり、分散効率を上げるために高流速部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものの考案されている。これに対して、近年更に高圧、高流速での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてはマイクロフルイダイザー(マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社)、ナノマイザー(特殊機化工業(株))などが挙げられる。

【0033】本発明に適した分散装置としては、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製マイクロフルイダイザーM-110S-EH (G10Zインターラクショチャンパー付き)、M-110Y (H10Zインターラクショチャンパー付き)、M-140K (G10Zインターラクショチャンパー付き)、HC-5000 (L30ZまたはH230Zインターラクショチャンパー付き)、HC-8000 (E230ZまたはL30Zインターラクショチャンパー付き)等が挙げられる。

【0034】これらの装置を用い、少なくとも有機銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させることにより所望の圧力を印加し、この後に配管内の圧力を大気圧に急速に戻す等の方法で分散液に急激な圧力降下を生じさせることにより本発明に最適な有機銀塩分散物を得ることが可能である。

【0035】分散操作に先だって、原料液を予備分散することが好ましい。予備分散する手段としては公知の分散手段(例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストー

ンミル)を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0036】本発明の有機銀塩分散においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって所望の粒子サイズに分散することが可能であるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が900～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましく、流速が300m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が1500～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲であることが更に好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できるが、通常は1回～10回の処理回数を選ばれる。生産性の点からは1回～3回程度の処理回数を選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性、写真特性の点から好ましくなく、90℃を越えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなると共に、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では前記の高圧、高流速に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれらの両工程に冷却工程を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5～90℃の範囲に保たれていることが好ましく、更に好ましくは5～80℃の範囲、特に5～65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500～3000kg/cm<sup>2</sup>の範囲の高圧の分散時には前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却器は、その所要熱交換量に応じて、二重管や二重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質など好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、また必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することもできる。

【0037】本発明の分散操作では、水性溶媒可溶な分散剤(分散助剤)の存在下で有機銀塩を分散することが好ましい。分散助剤としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤やその他のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いる

ことができるが、ポリビニルアルコール類、水溶性のセルロース誘導体が特に好ましい。

【0038】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

10 【0039】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0040】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態(例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態)で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

20 【0041】本発明の有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ(体積加重平均直径)は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。平均粒子サイズ0.05μm以上10.0μm以下の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ0.1μm以上5.0μm以下、更に好ましくは平均粒子サイズ0.1μm以上2.0μm以下である。

30 【0042】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積加重平均直径の標準偏差を体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が80%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下である。

【0043】有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。

40 【0044】本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水から成るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して1～30重量%、特に3～15重量%の範囲が好ましい。

50 【0045】本発明では有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～3

0モル%の範囲が好ましく、更に3~20モル%、特に5~15モル%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0046】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、感材1m<sup>2</sup>当たりの塗布量で示して、銀量として0.1~5g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1~3g/m<sup>2</sup>である。

【0047】本発明にはCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンを非感光性有機銀塩へ添加することが好ましい。Ca、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの非感光性有機銀塩への添加については、ハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましく、具体的には硝酸塩や硫酸塩などの形で添加することが好ましい。ハロゲン化物での添加は処理後の感光材料の光（室内光や太陽光など）による画像保存性、いわゆるプリントアウト性を悪化させるので好ましくない。このため、本発明では前述のハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましい。

【0048】本発明に好ましく用いるCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの添加時期としては、非感光性有機銀塩の粒子形成後の、粒子形成直後、分散前、分散後および塗布液調製前後など塗布直前までであればいずれの時期でもよく、好ましくは分散後、塗布液調製前後である。

【0049】本発明におけるCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの添加量としては、非感光性有機銀1モル当たり10<sup>-3</sup>~10<sup>-1</sup>モルが好ましく、特に5×10<sup>-3</sup>~5×10<sup>-2</sup>モルが好ましい。

【0050】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2~5重構造、より好ましくは2~4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0051】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えばリサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、

画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0052】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0053】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族（第7族~第10族）の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1×10<sup>-2</sup>モルから1×10<sup>-3</sup>モルの範囲が好ましく、1×10<sup>-2</sup>モルから1×10<sup>-4</sup>モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0054】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロロジアコロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリオキザラトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定

化させるために一般によく行われる方法、即ち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0055】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-8}$ モル～ $5 \times 10^{-4}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは  $5 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0056】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0057】本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスミウムは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

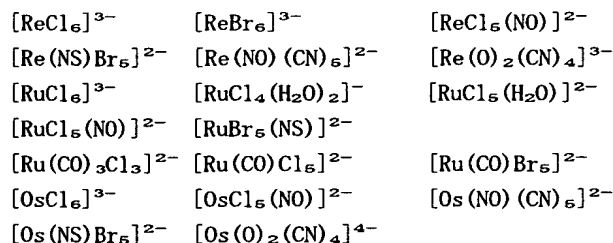
$[ML_6]^{n-}$

ここでMはRu、Re、またはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。

【0058】この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0059】また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0060】



【0061】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-9}$ モル～ $1 \times 10^{-4}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは  $1 \times 10^{-8}$ モル～ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0062】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0063】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中

に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0064】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0065】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、即ち、ハロゲン化水素水溶液

（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0066】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0067】上記金属はハロゲン化銀1モル当たり  $1 \times 10^{-9}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0068】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0069】本発明のハロゲン化銀乳剤に金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロラ



イド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ビリジルトリクロロゴールドなどが挙げられる。

【0070】金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モル以上 $10^{-3}$ モル以下、より好ましくは $10^{-6}$ モル以上 $5 \times 10^{-4}$ モル以下である。

【0071】本発明のハロゲン化銀乳剤は金増感と他の化学増感とを併用することが好ましい。他の化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができる。金増感法と組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、セレン増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0072】本発明に好ましく用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、 $40^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7} \sim 10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-3}$ モルである。

【0073】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。即ち、通常、不安定型および／または非不安定型セレン化合物を添加して $40^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-324855号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0074】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、

テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、特願平3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J. Chem. Soc. Chem. Commun.) 635(1980), ibid 1102(1979), ibid 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション(J. Chem. Soc. Perkin. Trans.) 1,2191(1980)、S. パタイ(S. Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol. 1(1986)、同 Vol. 2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物が好ましい。

【0075】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては $40 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $45 \sim 85^{\circ}\text{C}$ である。

【0076】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0077】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0078】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州特許公開EP293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0079】本発明に用いられる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0080】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量とし

10

20

30

40

50

ては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0081】本発明の熱現像感光材料は加熱現像工程後の $\gamma$ （露光量の対数を横軸とした時の濃度0.2と濃度2.5を結ぶ時の直線の傾き）が10以上20以下である必要がある。これを達成するための方法の一つとして感光性層（画像形成層）あるいは他の隣接層中に造核剤を含有する方法がある。

【0082】本発明に用いられる造核剤としては、置換アルケン誘導体、置換イソオキサゾール誘導体、特定の

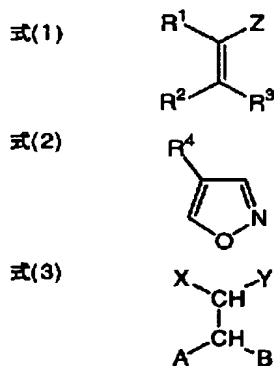
アセタール化合物、およびヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。

【0083】本発明で好ましく用いられる式(1)で表される置換アルケン誘導体、式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および式(3)で表される特定の

アセタール化合物について説明する。

【0084】

【化3】



【0085】式(1)において $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)において $R^4$ は、置換基を表す。式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)においてXとY、あるいはA

とBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0086】式(1)で表される化合物について詳しく説明する。式(1)において $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0087】 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃素原子）、アルキル基（アルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基（またはその塩）、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、アシルチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0088】式(1)においてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル

基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばピリジル基、キノリル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。式(1)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、式(1)の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0089】式(1)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

【0090】次に式(1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。式(1)においてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0091】式(1)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。式(1)においてZで表される基は、電子吸引性基がより好ましい。

【0092】式(1)において $R^1$ 、 $R^2$ 、および $R^3$ で表される置換基として好ましくは、総炭素数0~30の基で、具体的には上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ

基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、または置換もしくは無置換のアリール基等が挙げられる。

【0093】さらに式(1)において $R^1$ は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアシルアミノ基、水素原子、またはシリル基である。 $R^1$ が電子吸引性基を表す時、好ましくは総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基（またはその塩）、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。 $R^1$ がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6~30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。式(1)において $R^1$ は、より好ましくは、電子吸引性基またはアリール基を表す時である。

【0094】式(1)において $R^2$ および $R^3$ で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

【0095】式(1)において $R^2$ および $R^3$ は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト基（またはその塩）、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基（特にパーフルオロアルカンアミド基）、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基（またはその塩）、メルカプト

基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0096】式(1)においてZとR<sup>1</sup>、あるいはまたR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員～7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。

【0097】式(1)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、R<sup>1</sup>が電子吸引性基またはアリール基を表し、R<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。さらにまた式(1)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、ZとR<sup>1</sup>とが非芳香族の5員～7員の環状構造を形成していて、R<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、R<sup>1</sup>と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、またR<sup>1</sup>としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0098】次に式(2)で表される化合物について説明する。式(2)においてR<sup>4</sup>は置換基を表す。R<sup>4</sup>で表される置換基としては、式(1)のR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>の置換基について説明したものと同じものが挙げられる。

【0099】R<sup>4</sup>で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。R<sup>4</sup>が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ

基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0100】R<sup>4</sup>がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同じものが挙げられる。

【0101】R<sup>4</sup>は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0102】次に式(3)で表される化合物について詳しく説明する。式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0103】式(3)においてX、Yで表される置換基としては、式(1)のR<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>の置換基について説明したものと同じものが挙げられる。具体的には、アルキル基(パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む)、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0104】これらの基はさらに置換基を有していてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、この場合に形成される環状構造としては、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0105】式(3)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル

10

20

30

40

50

基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0106】式(3)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

【0107】XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員〜7員環が好ましく、その総炭素数は1〜40、さらには3〜30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0108】式(3)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(3)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1〜40の、より好ましくは総炭素数1〜30の基であり、さらに置換基を有していてもよい。

【0109】式(3)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員〜7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1〜40、さらには3〜30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(−A−B−)を挙げれば、例えば−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−O−、−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>−O−、−S−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−S−、−S−(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>−S−、−S−ph−S−、−N(CH<sub>3</sub>)−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−O−、−N(CH<sub>3</sub>)−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−S−、−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−S−、−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>−S−、−N(CH<sub>3</sub>)−ph−O−、−N(CH<sub>3</sub>)−ph−S−、−N(ph)−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−S−等である。

【0110】本発明の式(1)〜式(3)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、

メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

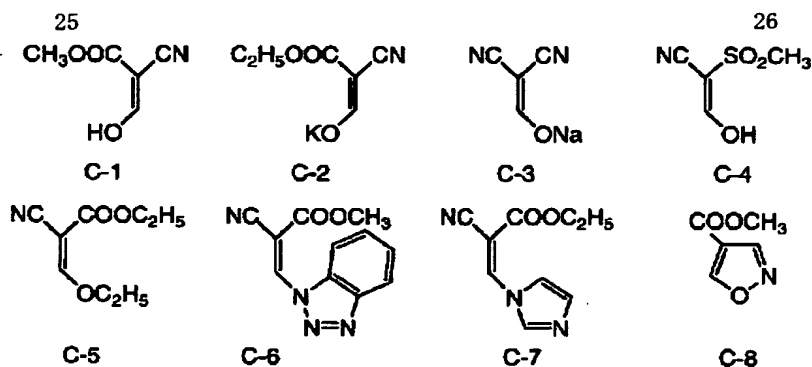
【0111】本発明の式(1)〜式(3)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的の不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0112】本発明の式(1)〜式(3)で表される化合物は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

【0113】次に本発明の式(1)〜式(3)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

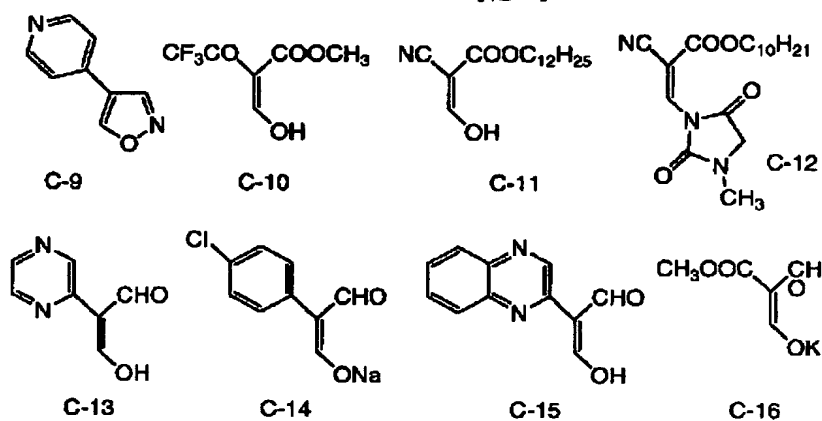
【0114】

【化4】



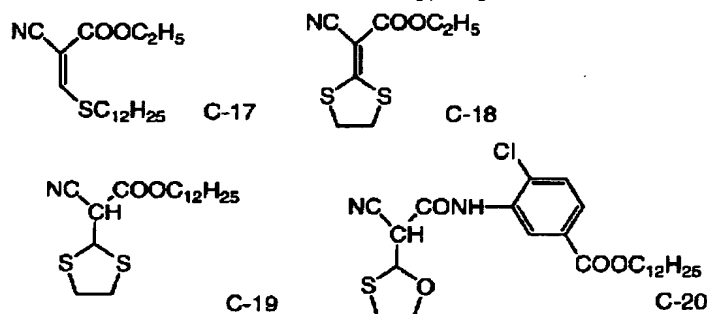
【0115】

\* \* 【化5】



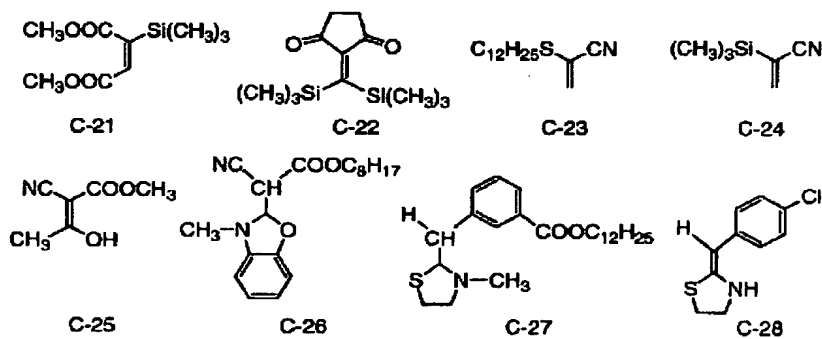
【0116】

※ ※ 【化6】



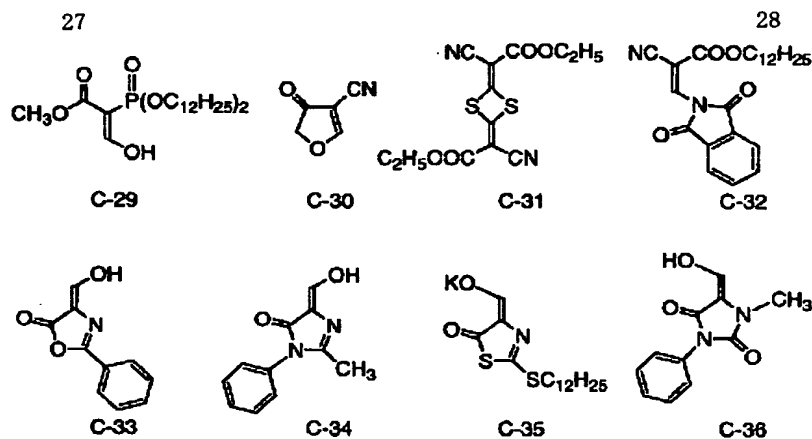
【0117】

★ ★ 【化7】



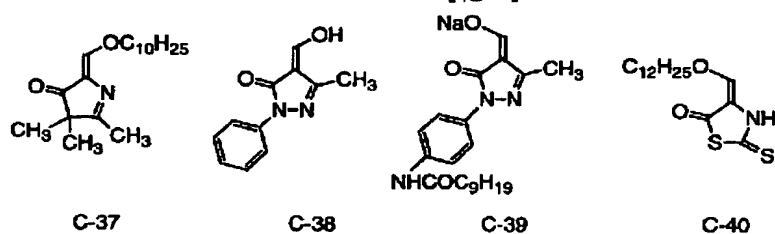
【0118】

【化8】



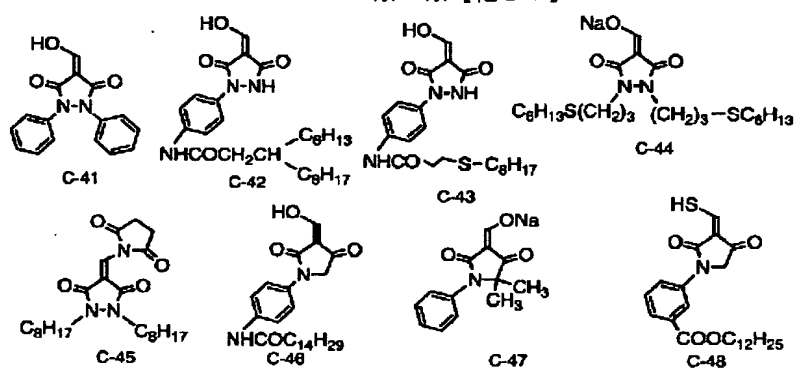
【0119】

\* \* 【化9】



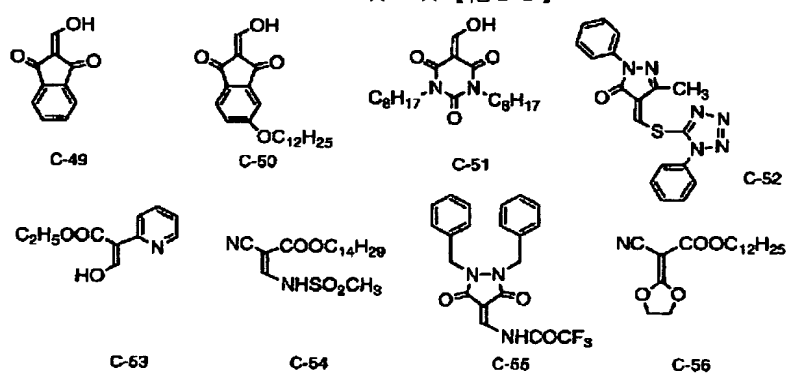
【0120】

※ ※ 【化10】



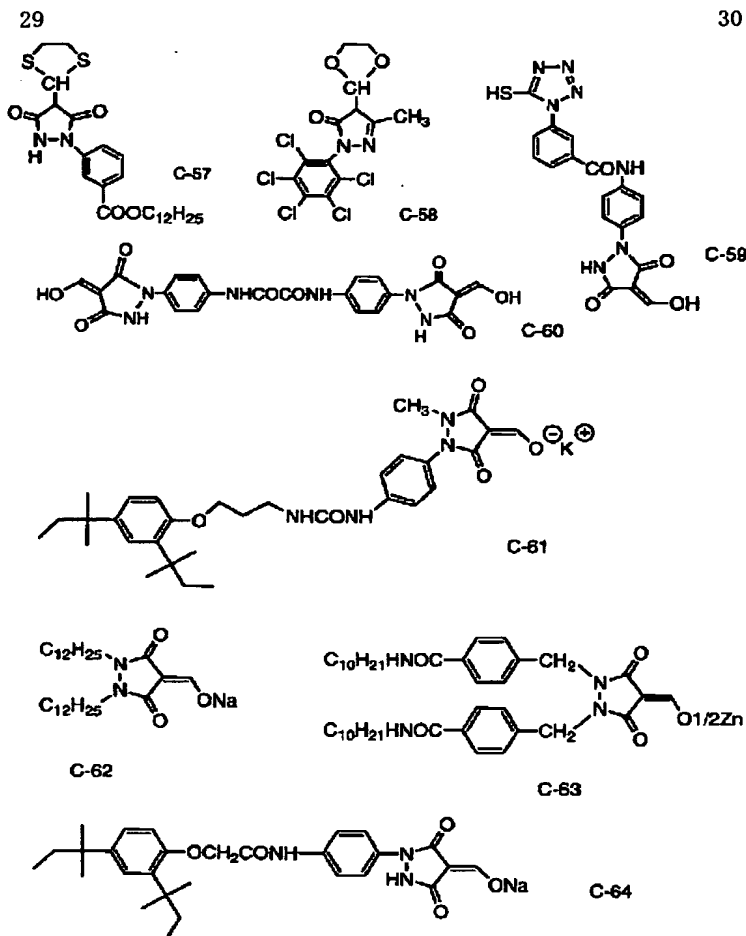
【0121】

★ ★ 【化11】



【0122】

【化12】



【0123】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0124】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0125】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、画像形成層に添加するか、画像形成層以外の層に添加して画像形成層に拡散させてもよい。本発明の式(1)～式(3)で表される化合物の添加量は、銀1モルに対し  $1 \times 10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $1 \times 10^{-6}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0126】式(1)～式(3)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米

国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、或いは特願平9-309813号、特願平9-272002号に記載の方法を参考に合成することができる。

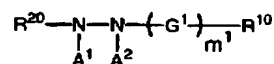
【0127】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、米国特許5686228号に記載の化合物、或いはまた特願平8-279962号、特願平9-228881号、特願平9-273935号、特願平9-309813号、特願平9-296174号、特願平9-282564号、特願平9-272002号、特願平9-272003号、特願平9-332388号に記載された化合物を併用して用いても良い。

【0128】本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、下記式(H)によって表わされる化合物が好ましい。

【0129】

【化13】

式(H)



30

40

50



【0130】式中、 $R^{20}$ は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 $R^{10}$ は水素原子またはブロック基を表し、 $G^1$ は $-CO-$ 、 $-COCO-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-PO(R^{30})-$ 基( $R^{30}$ は $R^{10}$ に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、 $R^{10}$ と異なってもよい。)、またはイミノメチレン基を表す。 $A^1$ 、 $A^2$ はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換の、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはアシル基を表す。 $m^1$ は0または1であり、 $m^1$ が0の時、 $R^{10}$ は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。

【0131】次に下記式(H)によって表わされる本発明に用いられるヒドラジン誘導体について説明する。

【0132】式(H)において $R^{20}$ で表される脂肪族基とは、好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0133】 $R^{20}$ で表される芳香族基とは単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環から誘導されるフェニル基、ナフチル基が挙げられる。 $R^{20}$ で表されるヘテロ環基とは、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、これらの基中のヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、トリアジン環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ベンゾ[1,3]ジオキソール環等が挙げられる。 $R^{20}$ は任意の置換基で置換されていてもよい。

【0134】 $R^{20}$ として好ましいものはアリール基、アルキル基、または芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくは、置換もしくは無置換のフェニル基、炭素数1~3の置換アルキル基、または芳香族ヘテロ環基である。

【0135】 $R^{20}$ が炭素数1~3の置換アルキル基を表すとき、 $R^{20}$ はより好ましくは置換メチル基であり、さらには二置換メチル基もしくは三置換メチル基が好ましい。 $R^{20}$ が置換メチル基を表すとき、好ましい具体例としては、 $t$ -ブチル基、ジシアノメチル基、ジシアノフェニルメチル基、トリフェニルメチル基(トリチル基)、ジフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基、シクロプロピルジフェニルメチル基などが挙げられるが、中でもトリチル基が最も好ましい。

【0136】 $R^{20}$ が芳香族ヘテロ環基を表すとき、好ましいヘテロ環としてピリジン環、キノリン環、ピリミジン環、トリアジン環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0137】式(H)において $R^{20}$ は、最も好ましくは

置換もしくは無置換のフェニル基である。

【0138】式(H)において $R^{10}$ は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に脂肪族基(具体的にはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基)、芳香族基(単環もしくは縮合環のアリール基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基またはヒドラジノ基を表す。

【0139】 $R^{10}$ として好ましくは、アルキル基(炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基で、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ピリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、ヒドロキシメチル基、メタンスルホンアミドメチル基、ベンゼンスルホンアミドメチル基、トリフルオロスルホンアミドメチル基、トリフルオロアセチルメチル基、ジメチルアミノメチル基、フェニルスルホニルメチル基、 $o$ -ヒドロキシベンジル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、4-エチルフェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、 $t$ -ブチル基、ジシアノメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基等)、アルケニル基(炭素数1~10のアルケニル基で、例えばビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基、2,2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メトキシカルボニルビニル基、2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル基、2-アセチル-2-エトキシビニル基等)、アリール基(単環もしくは縮合環のアリール基で、ベンゼン環を含むものが特に好ましく、例えばフェニル基、パーフルオロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-メタンスルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4,5-ジシアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基、2,6-ジクロロ-4-シアノフェニル基、2-クロロ-5-オクチルスルファモイルフェニル基)、ヘテロ環基(少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5~6員の、飽和もしくは不飽和の、単環もしくは縮合環のヘテロ環基で、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基(N-置換)、イミダゾリル基、インダゾリル基(4-ニトロインダゾリル基)、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基、キノリニオ基、キノリル基、ヒダントイル基、イミダゾリジニル基等)、アルコキシ基(炭素数1~8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、 $t$ -ブトキシ基等)、アミノ基(無置換アミノ基、および炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基

を含む)が好ましく、例えば2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、3-ヒドロキシプロピルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等)である。 $R^{10}$ で表される基は任意の置換基で置換されていてもよい。

【0140】 $R^{10}$ で表わされる基のうち好ましいものは、 $R^{20}$ がフェニル基ないしは芳香族ヘテロ環基を表し、かつ $G^1$ が-CO-基の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、最も好ましくは水素原子またはアルキル基である。ここで $R^{10}$ がアルキル基を表す時、その置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、スルホンアミド基、アミノ基、アシルアミノ基、カルボキシ基が特に好ましい。

【0141】 $R^{20}$ が置換メチル基を表し、かつ $G^1$ が-CO-基の場合には、 $R^{10}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。 $G^1$ が-COCO-基の場合には、 $R^{20}$ に関わらず、 $R^{10}$ はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノの基が好ましい。

【0142】また $G^1$ が-SO<sub>2</sub>-基の場合には、 $R^{20}$ に関わらず、 $R^{10}$ はアルキル基、アリール基または置換アミノ基が好ましい。

【0143】式(H)において $G^1$ は好ましくは-CO-基または-COCO-基であり、特に好ましくは-CO-基である。

【0144】式(H)において $A^1$ 、 $A^2$ は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基

(好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基

(好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、もしくは環状の置換または無置換の脂肪族アシル基である。 $A^1$ 、 $A^2$ としては水素原子が最も好ましい。

【0145】式(H)において $m^1$ は1または0を表すが、 $m^1$ が0の時、 $R^{10}$ は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。 $m^1$ が0の時、 $R^{10}$ は特に好ましくはフェニル基、炭素数1~3の置換アルキル基、または

アルケニル基であり、これらのうちフェニル基および炭素数1~3の置換アルキル基については、その好ましい範囲は先に説明した $R^{20}$ の好ましい範囲と同じである。 $R^{10}$ がアルケニル基の時、好ましくは $R^{10}$ はビニル基であり、以下の置換基、即ち、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、カルバモイル基等から選ばれる置換基を、1つないしは2つ有するビニル基が特に好ましい。具体的には、2, 2-ジシアノビニル基、2-シアノ基-2-メトキシカルボニルビニル基、2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル基、2-アセチル-2-エトキシカルボニルビニル基等が挙げられる。 $m^1$ は好ましくは1である。

【0146】式(H)において $R^{10}$ は $G^1$ - $R^{10}$ の部分を残余分子から分裂させ、- $G^1$ - $R^{10}$ 部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、また式(H)で表されるヒドラジン誘導体には、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。式(H)の $R^{10}$ または $R^{20}$ にはその中に、カプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよく、また式(H)の $R^{10}$ または $R^{20}$ は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでもよく、この時式(H)で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表す。さらに式(H)の $R^{10}$ または $R^{20}$ は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。これらの例としては、例えば特開昭63-29751号、米国特許第4385108号、同4459347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、特開平2-285344号、特開平1-100530号、特開昭64-86134号、特開平4-16938号、特開平5-197091号、WO95-32452号、WO95-32453号、特開平9-235264号、特開平9-235265号、開平9-235266号、特開平9-235267号、特開平9-179229号、特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許第499436

5号、米国特許第4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許第4006032号等に記載の化合物が挙げられる。


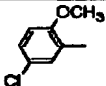
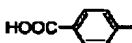
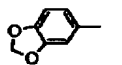
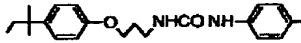
\*以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0148】

【表1】

【0147】次に式(H)で示される化合物の具体例を\*


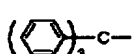
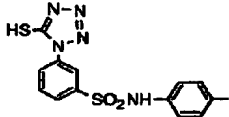
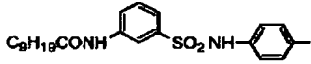
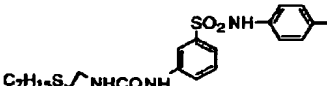
表1

Y—NHNH—X						
Y =	X =	-CHO	-COCH <sub>2</sub> OH	-COCH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH=C(CN)COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		1a	1b	1c	1d	1e
		2a	2b	2c	2d	2e
		3a	3b	3c	3d	3e
		4a	4b	4c	4d	4e
		5a	5b	5c	5d	5e

【0149】

※ ※【表2】

表2

Y—NHNH—X						
Y =	X =	-COCH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>	-COCOO-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-COCONH-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -NH-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-COCHF <sub>2</sub>	-COC <sub>2</sub> F <sub>4</sub> COOK
		6a	6b	6c	6d	6e
		7a	7b	7c	7d	7e
		8a	8b	8c	8d	8e
		9a	9b	9c	9d	9e
		10a	10b	10c	10d	10e

【0150】

【表3】

11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	

20	
21	 X : Y = 3 : 97 (モル比) 平均分子量 10万
22	
23	
24	
25	

【0152】本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。(場合によっては組み合わせて用いることもできる。)本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

【0153】即ち、特開平10-10672号、特開平10-161270号、特開平10-62898号、特開平9-304870号、特開平9-304872号、特開平9-304871号、特開平10-31282号、米国特許第5496695号、欧州特許741320A号に記載のすべてのヒドラジン誘導体。

【0154】本発明のヒドラジン系造核剤は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0155】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0156】本発明のヒドラジン誘導体は、画像形成層に添加するか、画像形成層以外の層に添加して、画像形成層に拡散させてもよい。本発明のヒドラジン誘導体の添加量は銀1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0157】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の造核剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。これらの硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0158】本発明には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を造核剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などである。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としてはオルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)であり、具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリ

ン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどがある。

【0159】本発明に好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。

【0160】本発明に用いる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料1 $\text{m}^2$ 当たりの塗布量）としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1~500 $\text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、0.5~100 $\text{mg}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0161】本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5~50モル%含まれることが好ましく、10~40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像形成層に添加するか、画像形成層以外の層に添加して画像形成層に拡散させてもよい。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50モル%と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0162】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル- $\beta$ -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および $\beta$ -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノール

との組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル- $\alpha$ -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- $\alpha$ -シアノフェニルアセテートなどの $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジブromo-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- $\beta$ -ナフトール；ビス- $\beta$ -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなどの)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7- $\alpha$ -ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3- $\alpha$ -ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2- $\alpha$ -ブチル-6-メチルフェノール)、1,1'-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5'-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびビアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0163】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0164】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50%モルの量含まれることが好ましく、0.5~20%モル含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0165】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282

号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-(アミノメチル)アリールジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール)；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、iso-プロピルフタラジン、6-iso-ブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)もしくは金属塩、；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムお

よびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(o-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

【0166】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0167】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0168】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0169】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール

核、セレンゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラズロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0170】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、同6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0171】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0172】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質は Research Disclosure176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0173】増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ

-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0174】また、米国特許3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等が開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0175】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書が開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書が開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書が開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0176】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像形成層(感光性層)のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~ $1$ モルが好ましく、 $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

【0177】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または／および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化



することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2, 131, 038号および同第2, 694, 716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2, 886, 437号および同第2, 444, 605号に記載のアザインデン、米国特許第2, 728, 663号に記載の水銀塩、米国特許第3, 287, 135号に記載のウラゾール、米国特許第3, 235, 652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623, 448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2, 839, 405号に記載の多価金属塩、米国特許第3, 220, 839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2, 566, 263号および同第2, 597, 915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4, 108, 665号および同第4, 442, 202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4, 128, 557号および同第4, 137, 079号、第4, 138, 365号および同第4, 459, 350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4, 411, 985号に記載のリン化合物などがある。

【0178】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、特願平10-292863号、米国特許第5, 340, 712号、同5, 369, 000号、同5, 464, 737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0179】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0180】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層(画像形成層)にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは $1 \times 10^{-9}$ モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モル、さらに好ましくは $1 \times 10^{-8}$ モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルの範囲である。

【0181】本発明における熟現像感光材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4, 784, 939号、同4, 152, 160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調

製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0182】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0183】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、 $\text{Ar-SM}$ 、 $\text{Ar-S-S-Ar}$ で表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、カルバゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアリール(置換基を有していてもよい)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をとしては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-(ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロク

ロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N'-[3-(5-メルカプトテトラゾール)フェニル]ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾール、N-{3-(メルカプトアセチルアミノ)プロピル}カルバゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0184】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層（画像形成層）中に銀1モル当たり0.0001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001~0.3モルの量である。

【0185】本発明における画像形成層（感光性層）には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール（例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール）、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0186】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0187】本発明の画像形成層である感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキシノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3~6~18および3-23~38など）、アゾメチン染料（特開平5-341441号記載の化合物17~47など）、インドアニリン染料（例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など）およびアゾ染料（特開平5-341441号記載の化合物10~16）が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感材1m<sup>2</sup>当たり1×10<sup>-6</sup>g以上1g以下の範囲で用いることが好まし

い。

【0188】本発明における熱現像感光材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む画像形成層としての感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0189】本発明においてバック層は、所望の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750~1400nmである場合には、750~360nmにおいての光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有するハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が0.3以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360~750nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えばベルギー特許第733,706号に記載されたように染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号に記載の光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【0190】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、このような染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0191】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー、合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類（例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ

(ビニルブチラール)、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0192】本発明に用いる熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0193】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0194】本発明の画像形成層(感光性層)、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0195】本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスは水不溶な疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」および特開昭64-538号などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~5000nm、より好ましくは5~100nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関し

ては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0196】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0197】本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は保護層、バック層と画像形成層とでは好ましい温度範囲が異なる。保護層、バック層は種々の機器と接触するために膜強度、接着故障防止の観点から25℃~100℃のガラス転移温度が特に好ましく、画像形成層は熱現像時に写真有用素材の拡散を促し、高D<sub>max</sub>、低カブリなど良好な写真性を得るために-30℃~40℃のガラス転移温度が好ましく、特に好ましくはガラス転移温度が0℃~40℃である。また、画像形成層に用いるポリマーラテックスのポリマーのゲル分率は、同様の理由で30wt%~90wt%であることが好ましい。この場合のゲル分率は、ポリマーラテックスを用いて乾燥温度70℃で造膜した膜サンプルを25℃のテトラヒドロフラン(THF)に24時間浸漬し、不溶解物を定量し、下記式に従って求めたものである。

ゲル分率(wt%) = [不溶解物の重量(g) / ポリマーラテックスを用いた膜の重量(g)] × 100

【0198】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、二種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は重量平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものはバインダーとしての力学強度が不十分であり、大きすぎるものは造膜性が悪く好ましくない。

【0199】本発明の熱現像感光材料のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマー、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマー、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマー、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーな

ど。またこのようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857、857x2(以上日本ゼオン(株)製)、VONCORT R3340、R3360、R3370、4280、2830、2210(以上大日本インキ化学(株)製)、ジュリマーET-410、530、SEK101-SEK301、FC30、FC35(以上日本純薬(株)製)、ポリゾールF410、AM200、AP50(以上昭和高分子(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40、VONDIC 1320NS(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C、LQ-618-1(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、430、435、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはNipol G351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D5040、D5071(以上東亜合成(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて二種以上ブレンドして用いてもよい。

【0200】これらポリマーラテックスのうち保護層用のバインダーとしてはアクリル系、スチレン系、アクリル/スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のVONCORT R3370、4280、Nipol Lx857、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のNipol G576、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。

【0201】また画像形成層用のバインダーとしてはスチレン/ブタジエン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはゴム系樹脂のLACSTAR3307B、Nipol Lx430、435が好ましく用いられる。

【0202】バック層用のバインダーとしては、アクリル系、オレフィン系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のジュリマーET-410、セビアンA-4635、ポリゾールF410など、オレフィン樹脂系のケミパールS120、塩化ビニリデン系のL502、アロンD7020などが好ましい。

【0203】本発明の写真構成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60wt%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチ

ルホルムアミド、酢酸エチル、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、オキシエチルフェニルエーテルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。

【0204】本発明の保護層用の全バインダー量は0.2~6.0g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.5~4.0g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0205】本発明の画像形成層用の全バインダー量は0.2~30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1.0~15g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0206】本発明のバック層用の全バインダー量は0.01~3g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.05~1.5g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

【0207】それぞれの層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0208】これらの各層は、2層以上設けられる場合がある。画像形成層が2層以上である場合は、すべての層のバインダーとしてポリマーラテックスを用いることが好ましい。また、保護層は画像形成層上に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層の保護層にポリマーラテックスが用いられることが好ましい。また、バック層は支持体のバック面の下塗り層の上部に設けられる層であり2層以上存在する場合もあるが、少なくとも1層、特に最外層のバック層にポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0209】本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は一時可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。好ましい造膜助剤は以下の化合物であるが、本発明では、以下の化合物に限定されるものではない。

【0210】Z-1:ベンジルアルコール  
Z-2:2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3-モノイソブチレート  
Z-3:2-ジメチルアミノエタノール  
Z-4:ジエチレングリコール

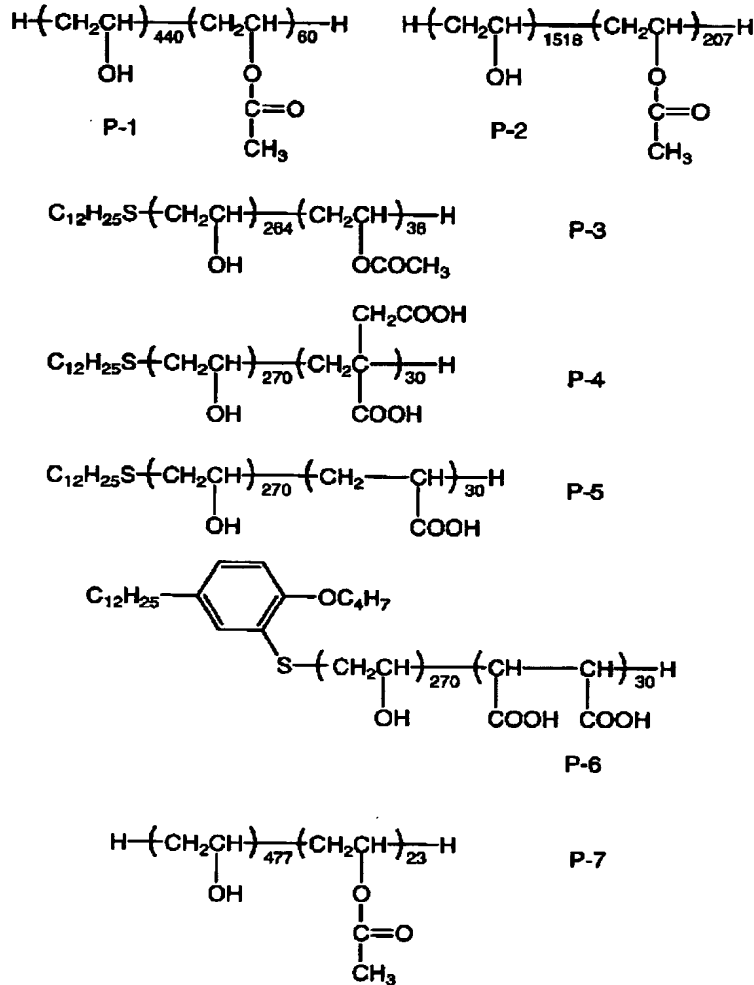
【0211】特に、保護層を形成する場合に造膜助剤を添加することが好ましく、その添加量は保護層用の塗布液中のポリマーラテックスの固形分に対し、1~30重量%であることが好ましく、さらには5~20重量%であることが好ましい。

【0212】本発明の画像形成層および保護層に含まれる分散安定剤の親水性ポリマーには、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピル

55

メチルセルロースなどが好ましく用いられる。特に好ましいのは、ポリビニルアルコールである。

【0213】以下に本発明の画像形成層および保護層で用いられる親水性ポリマーの具体例を示すが、本発明は\*



【0215】これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層のポリマーラテックスに由来するポリマーラテックスバインダーの1～30wt%であり、さらに5～20wt%が好ましい。また、保護層の親水性ポリマーの添加量は、保護層のポリマーラテックスに由来するポリマーラテックスバインダーの0.2～20wt%が好ましく、さらに0.5～10wt%が好ましい。

【0216】本発明の支持体の両面には塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層が設けられていることが好ましい。このときの塩化ビニリデン共重合体は塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位（以下「塩化ビニリデン単量体」ともいう。）を70重量%以上含むものである。塩化ビニリデン単量体が70重量%未満の場合は、十分な防湿性が得られず、熱現像後の時間経過における寸法変化が大きくなってしまふ。また、塩化ビニリデン共重合体は、塩化ビニリデン単量体のほかの構成繰り返し単位としてカルボキシル基含有ビニル単量体の繰り返し単位（以下「カルボキシル基含有ビニル単量体」ともい

56

\*以下の化合物に限定されるものではない。

【0214】

【化14】

う。）を含むことが好ましい。このような構成繰り返し単位を含ませるのは、塩化ビニル単量体のみでは、重合体（ポリマー）が結晶化してしまい、防湿層を塗設する際に均一な膜を作り難くなり、また重合体（ポリマー）の安定化のためにはカルボキシル基含有ビニル単量体が不可欠であるからである。

【0217】本発明の塩化ビニリデン共重合体は、70～99.9重量%、より好ましくは85～99重量%の塩化ビニリデン単量体と0.1～5重量%、より好ましくは0.2～3重量%のカルボキシル基含有ビニル単量体を含有する共重合体である。

【0218】本発明の塩化ビニリデン共重合体に用いられるカルボキシル基含有ビニル単量体とは分子内に1つ以上のカルボキシル基を有するビニル単量体で、具体例としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。

【0219】本発明の塩化ビニリデン共重合体には塩化ビニリデン単量体、カルボキシル基含有単量体以外にこ

れらと共重合可能な単量体の繰り返し単位を含有させてもよい。これら単量体の具体例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリルアミド、スチレン等を挙げることができる。これらの単量体は単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0220】本発明の塩化ビニリデン共重合体の分子量は、重量平均分子量で45000以下、さらには10000以上45000以下が好ましい。分子量が大きくなると塩化ビニリデン共重合体層とポリエステル等の支持体層との接着性が悪化してしまう。

【0221】本発明の塩化ビニリデン共重合体は有機溶媒に溶かした形態でも、ラテックスの水分散物の形態でもどちらでも良いが、ラテックスの水分散物の形態の方が好ましい。

【0222】この場合、均一構造のポリマー粒子のラテックスであってもコア部とシェル部で組成の異なったり、いわゆるコア-シェル構造のポリマー粒子のラテックスでもよい。

【0223】ラテックス中のポリマー粒子の粒径等については、後述の画像形成層や保護層のバインダーに用いられるものと同様である。

【0224】塩化ビニリデン共重合体の単量体単位の配列については限定されず、周期、ランダム、ブロック等のいずれであってもよい。

【0225】本発明の塩化ビニリデン共重合体の具体例として以下のものを挙げることができる。ただし( )内の数字は重量比を表す。また平均分子量は重量平均分子量を表す。

【0226】V-1 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：アクリル酸 (90：9：1) のラテックス (平均分子量42000)

V-2 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (87：4：4：4：1) のラテックス (平均分子量40000)

V-3 塩化ビニリデン：メチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート：メタクリル酸 (90：6：2：2) のラテックス (平均分子量38000)

V-4 塩化ビニリデン：エチルメタクリレート：2-ヒドロキシエチルメタクリレート：アクリル酸 (90：8：1.5：0.5) のラテックス (平均分子量44000)

V-5 コアシェルタイプのラテックス (コア部90重量%、シェル部10重量%)

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸 (93：3：3：0.9：0.1)

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸 (8

8：3：3：3：3) (平均分子量38000)

V-6 コアシェルタイプのラテックス (コア部70重量%、シェル部30重量%)

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (92.5：3：3：1：0.5)

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (90：3：3：1：3) (平均分子量20000)

【0227】塩化ビニリデン共重合体は単独で用いても2種以上併用してもよい。本発明の塩化ビニリデン共重合体の含有量は、塩化ビニリデン共重合体を含む下塗り層の片面当たりの合計膜厚として0.3μm以上であり、好ましくは0.3μm以上4μm以下の範囲である。

【0228】なお、下塗り層としての塩化ビニリデン共重合体層は、支持体に直接設けられる下塗り層第1層として設けることが好ましく、通常は片面ごとに1層ずつ設けられるが、場合によっては2層以上設けてもよい。2層以上の多層構成とするときは、塩化ビニリデン共重合体量が合計で本発明の範囲となるようにすればよい。

【0229】上述のように、塩化ビニリデン共重合体層は、通常単層構成とされるので、その厚さは、塗布面状を良好のものとするために、好ましくは0.3μm以上4μm以下、より好ましくは0.6μm以上3μm以下、更に好ましくは1.0μm以上2μm以下の範囲である。

【0230】このような層には塩化ビニリデン共重合体のほか、架橋剤やマッド剤などを含有させてもよい。

【0231】本発明の熱現像感光材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、などのポリエステル、硝酸セルロース、セルロースエステル、ポリビニルアセタール、ポリカーボネートなどを含む。このうち二軸延伸したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート (PET) は強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体の厚みは下塗り層を除いたベース厚みで90～180μmであることが好ましい。これらの支持体のガラス転移温度T<sub>g</sub>は70～130℃であることが好ましい。

【0232】本発明の熱現像感光材料に用いる支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。このような熱緩和処理は温度範囲内の一定温度で実施してもよく、昇温しながら実施してもよい。

【0233】支持体の熱処理はロール状で実施してもよく、ウェブ状で搬送しながら実施してもよい。ウェブ状で搬送しながら実施する場合、熱処理時の支持体の

【0238】ここで、用いられる金属酸化物は特開昭61 30-20033号、同56-82504号公報に記載されているものが特\*



【化 15】

【0246】本発明の含フッ素界面活性剤の使用量は感

光材料の $1\text{m}^2$ 当たり $0.0001\sim 1\text{g}$ であればよいが、より好ましくは $0.0002\sim 0.25\text{g}$ 、特に好ましいのは $0.0003\sim 0.1\text{g}$ である。また、本発明の含フッ素界面活性剤は、2種以上混合してもよい。

【0247】本発明におけるベック平滑度は、日本工業規格(JIS)P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0248】本発明の熱現像感光材料の画像形成層を有する面およびその反対面の最外層表面の少なくとも一  
10 方、好ましくは両方のベック平滑度は、 $2000$ 秒以下であり、より好ましくは $10$ 秒 $\sim 2000$ 秒である。

【0249】熱現像感光材料の画像形成層を有する面の最外層表面およびその反対面の最外層表面のベック平滑度は、前記両面の層に含有させるマツト剤と称される微粒子の平均粒径および添加量を種々変化させることによってコントロールすることができる。マツト剤は画像形成層を有する面においては支持体から最も離れた最外層となる保護層に含有させることが好ましく、その反対側においては最外層でないバック層に含有させることが好  
20 ましい。

【0250】本発明において好ましいマツト剤の平均粒径は、 $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲である。本発明において好ましいマツト剤の添加量は、 $5\sim 400\text{mg}/\text{m}^2$ 、特に $10\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲である。

【0251】本発明に用いられるマツト剤は、写真的諸特性に悪影響を及ぼさない固体粒子であれば、どのようなものでもよい。無機系のマツト剤としては、二酸化ケイ素、チタンおよびアルミニウムの酸化物、亜鉛およびカルシウムの炭酸塩、バリウムおよびカルシウムの硫酸塩、カルシウムおよびアルミニウムのケイ酸塩など、有  
30 機系のマツト剤としては、セルロースエステル類、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリジビニルベンゼンおよびこれらのコポリマーなどの有機重合体のマツト剤が挙げられる。

【0252】本発明では、特開平3-109542号公報2頁左下欄8行目 $\sim$ 3頁右上欄4行目に記載された多孔性のマツト剤、特開平4-127142号公報3頁右上欄7行目 $\sim$ 5頁右下欄4行目に記載されたアルカリで表面修飾したマツト剤、特開平6-118542号公報の段落番号「0005」から  
40 「0026」に記載された有機重合体のマツト剤を用いることがより好ましい。

【0253】また、これらのマツト剤を2種以上併用してもよい。例えば、無機系のマツト剤と有機系のマツト剤の併用、多孔性のマツト剤と非多孔性のマツト剤の併用、不定形のマツト剤と球形のマツト剤の併用、平均粒径の異なるマツト剤の併用(例えば特開平6-118542号に記載されている平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以上のマツト剤と平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のマツト剤の併用)などがある。

【0254】本発明においては画像形成層を有する面お

よび/またはその反対面の最表面層に滑り剤を含有させることが好ましい。本発明における滑り剤とは、特に制限はなく物体表面に存在させた時に、存在させない場合に比べて物体表面の摩擦係数を減少させる化合物であればいずれでもよい。

【0255】本発明に用いられる滑り剤の代表的なものとしては例えば米国特許第3,042,522号、英国特許第955,061号、米国特許第3,080,317号、同第4,004,927号、同第4,047,958号、同第3,489,567号、英国特許第1,143,118号等に記載のシリコン系滑り剤、米国特許第2,454,043号、同第2,732,305号、同第2,976,148号、同第3,206,311号、独国特許第1,284,295号、同第1,284,294号等に記載の高級脂肪酸系、アルコール系、酸アミド系滑り剤、英国特許第1,263,722号、米国特許第3,933,516号等に記載の金属石けん、米国特許第2,588,765号、同第3,121,060号、英国特許第1,198,387号等に記載のエステル系、エーテル系滑り剤、米国特許第3,502,473号、同第3,042,222号に記載のタウリン系滑り剤等がある。

【0256】好ましく用いられる滑り剤の具体例としては、セロゾール524(主成分カルナバワックス)、ポリロンA,393,H-481(主成分ポリエチレンワックス)、ハイミクロンG-110(主成分エチレンビスステアリン酸アマイド)、ハイミクロンG-270(主成分ステアリン酸アマイド)(以上、中京油脂(株)製)などがある。

【0257】滑り剤の使用量は添加層のバインダー量の $0.1\sim 50$ 重量%であり、好ましくは $0.5\sim 30$ 重量%である。

【0258】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および同第4,042,394号に例示されている。

【0259】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0260】本発明における熱現像感光材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感材はその感材一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材とならないことが好



ましい。

【0261】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に画像形成層を塗布後乾燥した後、通常全層を塗布し乾燥した後、30℃以上70℃以下、20%~70%RH下で、熱処理することにより、感材の温湿度依存性や保存性、あるいは現像ラチチュードが、著しく改良される。熱処理する時間は設定温度によって異なるが、50℃超70℃以下の場合は1分~1時間が好ましく、30℃~50℃の場合は1時間~72時間が好ましい。より好ましい条件は、30%~50%RH、35℃~50℃環境下で10分~36時間である。熱処理するタイミングは、塗布乾燥後、どの時点でも構わない。塗布乾燥後、連続的に搬送して加熱することも、あるいはロール形態に巻き取った後に加熱することもできる。加熱は一定温度で行っても、所定温度範囲内で温度を変化させて行ってもよい。また、加熱は通常連続的に行われるが、断続的に行ってもよい。加熱手段はいずれのものであってもよい。

【0262】本発明の像露光に用いる露光装置は露光時間が10<sup>-7</sup>秒未満の露光が可能な装置であればいずれでもよいが、一般的にはLD (Laser Diode)、LED (Light Emitting Diode) を光源に使用した露光装置が好ましく用いられる。特に、LDは高出力、高解像度の点でより好ましい。これらの光源は目的波長範囲の電磁波スペクトルの光を発生することができるものであればいずれでもよい。例えばLDであれば、色素レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、半導体レーザーなどを用いることができる。

【0263】本発明の露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光し、オーバーラップとは副走査ピッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップとは例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅 (FWHM) で表わしたときFWHM/副走査ピッチ幅 (オーバーラップ係数) で定量的に表現することができる。本発明ではこのオーバーラップ係数が0.2以上0.5以下であり、高生産性の観点からは値が低い方が望ましい。

【0264】本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0265】本発明の熱現像感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際特許WO95/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0266】本発明の熱現像感光材料に対し画像形成を行う加熱現像工程はいかなるものであっても良く、いか

なる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号、特許公報第684453号、特開平9-292695号、特開平9-297385号および国際特許WO95/30934号に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号、国際特許WO97/28489号、同97/28488号および同97/28487号に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0267】本発明の熱現像感光材料の熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満 (好ましくは113℃以下) の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110℃以上140℃以下で熱現像して画像形成させる方法 (いわゆる多段階加熱方法) が有効である。

【0268】本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図1の熱現像機は熱現像感光材料10を平面状に矯正および予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11 (下部ローラーがヒートローラー) と熱現像後の熱現像感光材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像感光材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像感光材料10を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布 (例えば芳香族ポリアミドやテフロンから成る) 等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像感光材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部および平滑面14の下部に熱現像感光材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像感光材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0~1mmである。

【0269】ローラー13の表面の材質および平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像感光材料10の搬送に支障がなければ何でも良いが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン (PTFE) 製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。

【0270】なお、加熱部は、搬入ローラー対11を有する予備加熱部Aと加熱ヒーター15を備えた熱現像処理部Bとで構成されるが、熱現像処理部Bの上流の予備加熱部Aは、熱現像温度よりも低く（例えば10～50℃程度低く）、熱現像感光材料10の支持体のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。

【0271】また、熱現像処理部Bの下流にはガイド板16が設置され、搬出ローラー対12とガイド板16とを有する徐冷部Cが設置される。ガイド板16は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。

【0272】以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号、特願平10-177610号、特願平10-249940号に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

【0273】

【実施例】以下に実施例をもって本発明の効果を説明す\*

(2) 下塗り層 (a-1)

ポリマーラテックスV-5

コア部 90重量%、シェル部 10重量%のコアシェルタイプのラテックスで  
 コア部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1 (重量%)  
 シェル部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3 (重量%)  
 重量平均分子量 38000

固形分量 3.0g/m<sup>2</sup>

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン 23mg/m<sup>2</sup>  
 マット剤 (ポリスチレン、平均粒径 2.4μm) 1.5mg/m<sup>2</sup>

【0277】

下塗り層 (b)

アルカリ処理ゼラチン

(Ca<sup>2+</sup>含量 30ppm、ゼリー強度 230g) 50mg/m<sup>2</sup>

【0278】

(3) 導電層

ジュリマーET-410 (日本純薬 (株) 製) 96mg/m<sup>2</sup>  
 アルカリ処理ゼラチン (分子量約10000、Ca<sup>2+</sup>含量30ppm) 42mg/m<sup>2</sup>  
 脱イオン処理ゼラチン (Ca<sup>2+</sup>含量0.6ppm) 8mg/m<sup>2</sup>  
 化合物A 0.2mg/m<sup>2</sup>  
 ポリオキシエチレンフェニルエーテル 10mg/m<sup>2</sup>  
 スミテックスレジジンM-3  
 (水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製) 18mg/m<sup>2</sup>  
 染料A 783nmの光学濃度が1.0になる塗布量  
 SnO<sub>2</sub>/Sb (9/1重量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30、  
 石原産業 (株) 製) 160mg/m<sup>2</sup>  
 マット剤 (ポリメチルメタクリレート、平均粒子径5μm) 7mg/m<sup>2</sup>

【0279】

\*るが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0274】 (実施例1)

(1) 支持体 (ベース) の作成

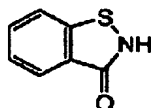
テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従いIV (固有粘度)=0.66 (フェノール/テトラクロルエタン=6/4 (重量比) 中25℃で測定) のPETを得た。これをペレット化した後130℃で4時間乾燥し、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0275】これを周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm<sup>2</sup>で巻き取った。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み120μmのロールを得た。PETのT<sub>g</sub>は78℃である。

20 【0276】

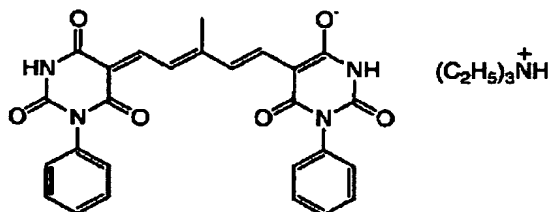
67

化合物A



68

染料A



【0280】

(4) 保護層

ポリマーラテックス

(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/  
2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸  
=59/9/26/5/1 (重量%の共重合体))

1000mg/m<sup>2</sup>

ポリスチレンスルホン酸塩 (分子量1000~5000)

2.6mg/m<sup>2</sup>

セロゾール524 (中京油脂 (株))

25mg/m<sup>2</sup>

スミテックスレジンM-3

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

218 mg/m<sup>2</sup>

【0281】 (5) 支持体Iの作成

支持体 (ベース) の両面に下塗り層 (a-1) と下塗り層 (b) を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥した。ついで、下塗り層 (a-1) と下塗り層 (b) を塗布した上の一方向の側に導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥して、バック層/下塗り層のついたPET支持体Iを作成した。下塗り層 (a-1) の乾燥厚み (片面) は2.0μmであった。

【0282】 (7) 搬送熱処理

(7-1) 熱処理

バック層/下塗り層のついたPET支持体Iを160℃に設定した全長200mの熱処理ゾーンに入れ、張力3kg/cm<sup>2</sup>、搬送速度20m/分で搬送した。

(7-2) 後熱処理

上記熱処理に引き続き、40℃のゾーンに15秒間通して後熱処理を行い巻き取った。この時の巻き取り張力は10kg/cm<sup>2</sup>であった。

【0283】 《ハロゲン化銀乳剤の調製》

(乳剤A) 水700mlにフタル化ゼラチン11gおよび臭化カリウム30mg、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットル、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>RhCl<sub>6</sub> (H<sub>2</sub>O) を5×10<sup>-6</sup>モル/リットルおよびK<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>を2×10<sup>-6</sup>モル/リットルで

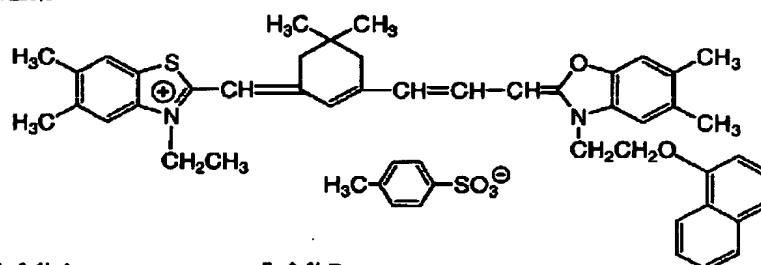
含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットルおよびK<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>を2×10<sup>-6</sup>モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、脱イオンゼラチン (カルシウム含有量として20ppm以下) 23.7g加え、pH5.9、pAg8.0に調整した。得られた粒子は平均粒子サイズ0.08μm、投影面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。

【0284】 こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76μモルを添加し、3分後にチオ硫酸ナトリウム154μモルを添加して、100分熟成し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを5×10<sup>-4</sup>モル加えた後、40℃に降温させた。その後、40℃に温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して12.8×10<sup>-4</sup>モルの下記増感色素A、6.4×10<sup>-3</sup>モルの化合物Bを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

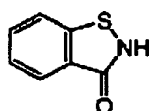
【0285】

【化17】

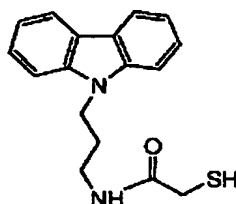
69  
増感色素A



化合物A



化合物B



70

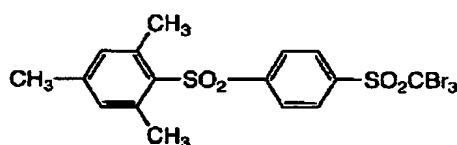
【0286】《有機酸銀分散物の調製》

＜有機酸銀A＞アラキシン酸6.1g、ベヘン酸37.6g、蒸留水700ml、tert-ブタノール70ml、1N-NaOH水溶液123mlを混合し、75℃で1時間攪拌し反応させ、65℃に降温した。次いで、硝酸銀22gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま5分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30μS/cmになるまで水洗した。こうして得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名：PVA-217)7.5gおよび水を添加し、全体量を500gとしてからホモミキサーにて予備分散した。

【0287】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名：マイクロフレイダイザーM-110S-EH、マイクロフレイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Zインタラクションチャンパー使用)の圧力を1750kg/cm<sup>2</sup>に調節して、三回処理し、有機酸銀分散物Aを得た。こうして得た有機酸銀分散物に含まれる有機酸銀粒子は平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXにて行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンパーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。こうして、ベヘン酸銀含有率85モル%の有機酸銀Aを調製した。

【0288】《1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンの固体微粒子分散物\*

カブリ防止剤A



【0292】《乳剤層塗布液の調製》上記で作成した有機酸銀微結晶分散物の銀1モルに対して、以下のバイン

20 \*の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン20gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を3.0gと水を77ml添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズを360g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル：アイメックス(株)製)にて3時間分散し還元剤固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0289】《トリプロモメチルフェニルスルホンの固体微粒子分散物の調製》トリプロモメチルフェニルスルホン30gに対してヒドロキシプロピルメチルセルロース0.5g、化合物C0.5gと、水88.5gを添加し良く攪拌してスラリーとして3時間放置した。その後、還元剤固体微粒子分散物の調製と同様にして被り防止剤の固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0290】《ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物Aの調製》下記カブリ防止剤A30gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を4g、化合物C0.25gと、水66gを添加し良く攪拌し、その後、0.5mmのジルコニアビーズを200g用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/16GサンドグライNDERミル：アイメックス(株)製)にて5時間分散し固体微粒子分散物を調製した。粒子径は、粒子の80重量%が0.3μm以上1.0μm以下であった。

【0291】

【化18】

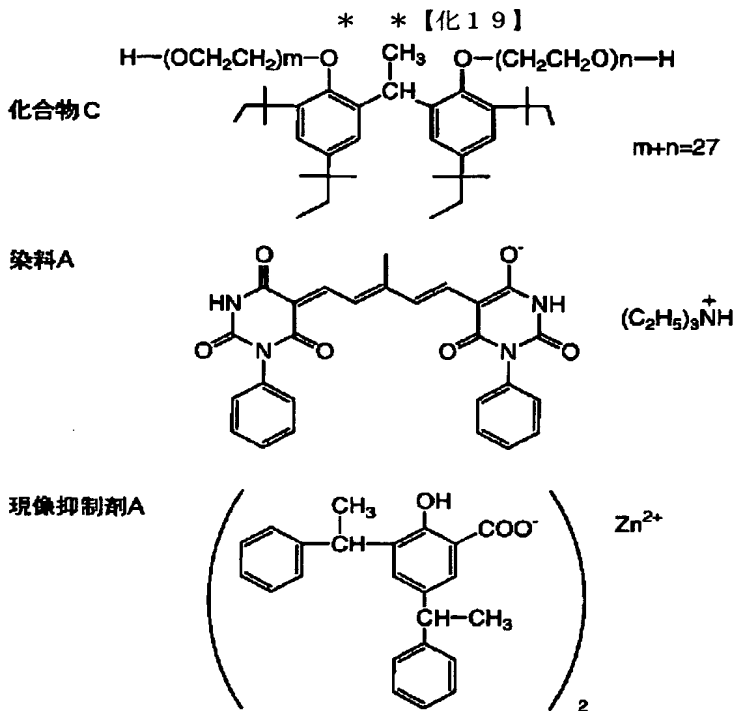
50 ダー、素材、およびハロゲン化銀乳剤Aを添加して、水を加えて、乳剤層塗布液とした。

71

72

バインダー; ラックスター3307B	固形分として 406g
(大日本インキ化学工業(株)製; SBRラテックスでガラス転移温度17℃)	
1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン	固形分として 119g
トリプロモメチルフェニルスルホン	固形分として 11.6g
ポリハロゲン化合物の固体微粒子分散物A	10.0g
ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム	0.44g
ベンゾトリアゾール	1.25g
ポリビニルアルコール(P-5)	20g
iso-プロピルフタラジン	0.10モル
オルトリン酸二水素ナトリウム	0.13g
現像抑制剤 A	9.38g
造核剤	表5に記載
染料A	783nmの光学濃度が0.3になる塗布量
ハロゲン化銀乳剤A	Ag量として0.05モル

【0293】

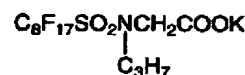


【0294】《乳剤面保護層塗布液の調製》メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1 (wt%) のポリマーラテックス (共重合体でガラス転移温度54℃、固形分濃度として44wt%) 102gにH<sub>2</sub>O3.75gを加え、カルナヴァワックス (中京油脂(株)製、セロゾール524) 30wt%溶液1.89g、化合物D 0.188g、化合物E 2.55g、マツト剤 (ポリスチレン粒子、平均粒径7μm) 0.56gおよびポリビニルアルコール (クラレ(株)製PVA-235) を0.4g 加え、さらにH<sub>2</sub>Oを加えて、塗布液を調製した。塗布液のpHは2.8であった。

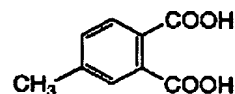
【0295】

【化20】

化合物D



化合物E



【0296】《熱現像感光材料の調製》前記下塗り層(a-1)と下塗り層(b)を塗布した側のPET支持体Iの下塗り層の上に前記の乳剤層塗布液を塗布銀量1.5g/m<sup>2</sup>、ポリマーラテックスの固形分の塗布量5.3g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。さらにその上に、前記乳剤面保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分の塗布量が3.0g/m<sup>2</sup>になるように乳剤塗布液と共に同時重層塗布し、表5のような試料1~15の塗布を行った。

【0297】(熱処理条件)各試料に対し、25℃40%RH下で12時間調湿後、50℃で3時間(条件■)または40℃で12時間(条件■)で熱処理を施した。

【0298】《写真性能の評価》

(露光処理)得られた熱現像感光材料をあらかじめ、25℃、20%RHまたは70%RHに調湿した後、ビーム径(ビーム強度の1/2のFWHM)12.56μm、レーザー出力50mW、出力波長783nmの半導体レーザーを搭載した単チャンネル円筒内面方式のレーザー露光装置を使用し、ミラーの回転数を変化させることにより露光時間を、出力値を

10 えることにより露光量を調整し、 $2 \times 10^{-8}$ 秒で露光した。この時のオーバーラップ係数(FWHM/副走査のピッチ幅)は0.5である。  
【0299】(熱現像処理)露光済みの熱現像感光材料を図1の熱現像機を用いて、熱現像処理部のローラー表面材質はシリコーンゴム、平滑面は芳香族ポリアミド不織布にして予備加熱部90~100℃で5秒、熱現像処理部120 \*

\*℃で20秒間熱現像処理を行った。なお、幅方向の温度精度は±1℃であった。

【0300】(写真性能の評価)得られた画像の評価をマクベスTD904濃度計(可視濃度)により行った。測定の結果は、Dmax、感度(Dminより1.0高い濃度を与える露光量の比の逆数の相対値で示した。)、γ(コントラスト)で評価した。γは露光量の対数を横軸として、濃度0.2と2.5の点を結ぶ直線の傾きで表した。25℃、70%RH下で12時間調湿したサンプルについての評価を写真特性1、20%RH下で調湿したサンプルについての評価を写真特性2とした。

【0301】結果を表5に示す。本発明の構成の試料5、6、8、9、11、12、14、15は、良好な性能を示す。

【0302】

【表5】

試料 No.	造核剤		熱処理 条件	写真特性1			写真特性2		
	種類	添加量 (mol/mol Ag)		感度	γ	Dmax	感度	γ	Dmax
1	—	—	—	11	2.5	2.7	11	2.3	2.8
2	—	—	①	13	2.6	2.7	13	2.5	2.8
3	—	—	②	13	2.6	2.8	13	2.5	2.8
4	C-2	$8 \times 10^{-3}$	—	100	14.6	4.2	89	12.0	3.6
5(本発明)	C-2	$8 \times 10^{-3}$	①	102	15.0	4.3	100	14.0	4.1
6(本発明)	C-2	$8 \times 10^{-3}$	②	102	15.2	4.3	100	14.6	4.2
7	C-42	$1 \times 10^{-3}$	—	98	14.2	4.1	89	12.1	3.5
8(本発明)	C-42	$1 \times 10^{-3}$	①	100	15.0	4.3	95	14.0	4.1
9(本発明)	C-42	$1 \times 10^{-3}$	②	102	15.1	4.3	98	14.2	4.2
10	C-62	$1 \times 10^{-3}$	—	100	15.2	4.2	87	11.6	3.6
11(本発明)	C-62	$1 \times 10^{-3}$	①	102	16.0	4.3	100	14.8	4.1
12(本発明)	C-62	$1 \times 10^{-3}$	②	105	16.2	4.3	100	15.0	4.2
13	1a	$8 \times 10^{-3}$	—	102	16.0	4.1	93	10.2	3.1
14(本発明)	1a	$8 \times 10^{-3}$	①	105	16.2	4.2	100	12.8	3.7
15(本発明)	1a	$8 \times 10^{-3}$	②	107	16.4	4.2	100	13.0	3.8

熱処理条件①：50℃で3時間；熱処理条件②：40℃で12時間

【0303】(実施例2)実施例1の試料4~6、10~12を用いて長期保存および現像時の湿度変動に対する写真性能をテストした。

【0304】(長期保存のシュミレーションテスト)試料を25℃40%RH下で12時間調湿後、同一条件下でヒートシールし、40℃で20日間熱を加えた後に実施例1の条件で処理した。評価は、40℃で20日間の熱を加えないサンプルとの濃度1.0を与える感度差( $\Delta \log E$ )、Dmax差( $\Delta Dmax$ )で表した。

【0305】(現像温度変動に対するラチチュード)2

5℃40%RH下で12時間調湿後、実施例1の条件で露光後、119℃20秒および121℃20秒の条件でそれぞれ現像を行い、現像温度に対するラチチュードを評価した。評価は、濃度1.0を与える感度差( $\Delta \log E$ )およびDmax差( $\Delta Dmax$ )で表した。結果を表6に示す。本発明の試料5、6、11、12は長期保存しても良好な性能を示し、現像温度に対する変動が小さい。

【表6】

実験 No.	試料 No.	長期保存テスト		現像温度ラチチュード	
		$\Delta \log E$	$\Delta D_{\max}$	$\Delta \log E$	$\Delta D_{\max}$
T1	4	+0.10	+0.5	0.10	+0.4
T2	5(本発明)	+0.02	+0.1	0.06	+0.1
T3	6(本発明)	+0.01	+0.1	0.05	+0.05
T4	10	+0.12	+0.7	0.12	+0.3
T5	11(本発明)	+0.02	+0.2	0.07	+0.05
T6	12(本発明)	+0.01	+0.5	0.08	+0.05

【0306】

【発明の効果】本発明によれば、感材の保存期間、環境条件にかかわらず、優れた写真性能が得られ、現像温度の変動に対してラチチュードが良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

10 熱現像感光材料

11 搬入ローラー対

12 搬出ローラー対

13 ローラー

14 平滑面

15 加熱ヒーター

16 ガイド板

A 予備加熱部

B 熱現像処理部

20 C 徐冷部

【図1】

